

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 196 16 776 C 1

51 Int. Cl.⁶:
D 06 M 10/02
// D06M 101:12,B01J
19/08

21 Aktenzeichen: 196 16 776.0-43
22 Anmeldetag: 26. 4. 96
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 9. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Merten, Thomas, Dipl.-Chem., 52064 Aachen, DE;
Thomas, Helga, Dipl.-Chem., 52134 Herzogenrath,
DE; Höcker, Hartwig, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 52076
Aachen, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
EP 05 48 013 A1

54 Verfahren zur Antifilz-Ausrüstung von Wollmaterial mit Hilfe einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Filz-
frei-Ausrüstung von zur Verfilzung neigenden tierischen
Fasern insbesondere von Wolle, bei dem die Fasern einer
Niedertemperatur-Plasmabehandlung unterzogen werden.

DE 196 16 776 C 1

DE 196 16 776 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Filzfrei-Ausrüstung von zur Verfilzung neigenden tierischen Fasern, insbesondere von Wolle, bei dem die Fasern einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung unterzogen werden.

Die Prinzipien der Gasentladung und der Plasma-Chemie sind bekannt und beispielsweise beschrieben von A.T. Bell "Fundamentals of Plasma Chemistry" ed. J.R. Hollahan und A.T. Bell, Wiley, New York (1974).

Verfahren zur Plasmabehandlung von Wolle sind an sich ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in den Artikeln von A.E. Pavlath et al., Text. Res. J. 45 (1975) S. 742, und W. Rakowski, Melliand Textilber. 10 (1989) S. 780.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 17 332 A1 wird ein Verfahren zur Plasmabehandlung von laufenden textilen Warenbahnen beschrieben, wobei u. a. getrocknete Wollstoffe einer Gleichspannungs-entladung an Luft bei etwa 80 bis 90 Pa ausgesetzt werden.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 43 39 427 A1 wird ebenfalls ein Plasmabehandlungsverfahren für Stoffbahnen beschrieben, das allerdings noch von einer nachgeschalteten Ozonbehandlung ergänzt wird. Dieses Verfahren dient zur Reinigung und Entschlichtung der Warenbahn um herkömmliche Flüssigkeitsvorbehandlungen von textilen Bahnen zu ersetzen. Beide Verfahren haben die Behandlung bereits gewebter oder gewirkter Stoffe oder anderer Warenbahnen zum Gegenstand. Mit der Vorbehandlung von unverspunnenen Fasern oder Rohwolle befassen sich die Schriften nicht.

Es sind desweiteren Verfahren bekannt, die eine Niedertemperatur-Plasma oder Coronaentladungsbehandlung von Wolle zur Verbesserung der Wollfärbung zum Ziel haben. So beschreibt z. B. die europäische Offenlegungsschrift EP-0 548 013 A1 ein Verfahren zum faser- und flächenegalen Färben von Wolle, bei dem die getrocknete Wolle in einem Niedertemperaturplasma- oder Coronaentladung mit einem nichtpolymerisierbaren Gas unterzogen wird und dann aus einer egalisierungsmittelfreien, wäßrigen Flotte gefärbt wird.

In der Praxis hat es sich nun gezeigt, daß die Plasmabehandlung zwar einer gewissen Verbesserung der Färbbarkeit genügt. Besonderes Interesse besteht indes in der textilverarbeitenden Industrie an einer Verringerung der Verfilzungsneigung von Wolle, insbesondere von Rohwolle bzw. unverarbeiteter Wolle.

Die Verfilzung von Wolle wird üblicherweise herabgesetzt durch Ausrüstung der Wolle mit aufgetragenen Hilfsmitteln.

Es sind aber auch Verfahren bekannt, die zur Antifilzausrüstung von Wolle eine Kombination aus Plasmavorbehandlung und enzymatischer Nachbehandlung beinhalten. Ein solches Verfahren ist beispielsweise beschrieben in der deutschen Offenlegungsschrift DE 43 44 428 A1.

Die genannten bekannten Verfahren sind hinsichtlich der Filzfriausrüstung von Wolle unwirksam oder unbefriedigend.

Hinzu kommt, daß bei den Plasmabehandlungsverfahren die Anwesenheit von Wasser als störend empfunden wird, das in den meisten Wollen bis zu maximal 33 Gew.-% bei Laugenbehandlung bis zu 40 Gew.-% enthalten ist.

Der nicht konstant gehaltene Feuchtegehalt der Fa-

ser wird bei diesen Verfahren aufgrund des daraus resultierenden schwankenden Produktionsdurchsatzes als Nachteil eingestuft. Daher wird bei den Prozessen das Wollmaterial vor der Plasmabehandlung vorgetrocknet, was einen verfahrenstechnischen und ökonomischen Mehraufwand bedeutet.

Die Plasmabehandlung unter Zugabe von geringen Anteilen Wasser ist sonst nur aus der Patentschrift US 5 344 462 bekannt.

Diese Schrift befaßt sich jedoch nicht mit der Antifilzausrüstung von Rohwolle sondern mit der Verbesserung der Anfärbbarkeit oder Imprägnierung von Papierbahnen, Kunststoffolien oder textilen Warenbahnen sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Wirkung des in US 5 344 462 beschriebenen Plasmas auf Rohwolle ist nicht bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Wollmaterial, insbesondere in Form von Kammzug, filzfrei auszurüsten, so daß dieses nach der Weiterverarbeitung zu konfektionierter Ware in der Maschinenwäsche nicht verfilzt und schrumpft.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Antifilz-Ausrüstung von Wollmaterial aus, insbesondere tierischen Haaren mittels einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einem Druck von 10^{-2} bis 10 mbar über einen Zeitraum von 1 bis 600 sek, einer Hochfrequenzentladung einer Frequenz von 1 kHz bis 3 GHz und einer Leistungsdichte der Entladung von 0,001 bis 3 W/cm² ggf. unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß feuchtes Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 4 bis 40 Gew.-%, vor der Weiterverarbeitung zu textilen Geweben oder Bahnen der Plasmabehandlung ausgesetzt wird.

Als Wollmaterial wird Rohwolle nach der Rohwollwäsche, Kammzug oder Wollgarn, bevorzugt Rohwolle oder Kammzug verwendet.

Das Wollmaterial wird bevorzugt mit einem Wassergehalt von 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, eingesetzt.

Die Plasmabehandlung erfolgt in einer bevorzugten Variante bei einem Druck von 10^{-1} bis 1 mbar und insbesondere über einen Zeitraum von 2 bis 5 Minuten. Die Plasmabehandlung in einer Mikrowellenentladung von 1 bis 3 GHz ist bevorzugt.

Die Plasmabehandlung erfolgt in einer besonderen Ausführung in einer gepulsten Hochfrequenzentladung, wobei die Pulzfrequenz bis 10 kHz beträgt.

Im Falle der zusätzlichen Verwendung von nicht polymerisierenden Gasen als Plasmaprozeßgase werden diese mit einer Durchflußrate von bis 200 l/h, in den Plasmabehandlungsraum eingelassen.

Besonders geeignete Gase sind Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, insbesondere Argon, oder Luft, oder Mischungen aus diesen Gasen.

Konstruktion und apparative Anordnungen eines Niedertemperatur-Plasma-Reaktors sind an sich bekannt. Vorzugsweise verwendet man einen elektrodenlos ausgeführten Reaktor mit einer Auskopplung für Mikrowellen. Das zu behandelnde Wollmaterial wird bevorzugt unterhalb der Auskopplungseinheit plaziert. Der Abstand des Wollmaterials zur Auskopplungseinheit beträgt bevorzugt 1–0 cm, insbesondere 2–10 cm. Nachdem das zu behandelnde Material mit einem konstanten Feuchtigkeitsgehalt von 4–40 Gew.-% in den Reaktor eingebracht worden ist, wird dieser in geeigneter Weise mit Vakuumpumpen so evakuiert, daß der Druck während der Plasmabehandlung zwischen 10^{-2}

bis 10 mbar, vorzugsweise bei 10^{-1} bis 1 mbar liegt.

Bei kontinuierlichem Durchlaufbetrieb werden insbesondere spezielle Vakuumschleusen angelegt, die eine störungsfreie Ein- und Ausföhrung des Materials ermöglichen. Das eigentliche Niedertemperatur-Plasma wird durch Einspeisung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich von 1 kHz bis 3 GHz, vorzugsweise Mikrowellen der Frequenz von 1–3 GHz, erzeugt. (Die Leistungsdichte an der Auskopplung betrögt insbesondere 0.1 bis 15 W/cm²). Die elektromagnetische Strahlung kann hierbei kontinuierlich oder gepulst dem Rezipienten zugeföhrt werden, wobei eine Pulsfrequenz bis 10 kHz verwendet wird.

Die besondere Wirkungsweise der erfindungsgemößen Plasmabehandlung könnte wie folgt erklärt werden: Die in der Faser vorhandene Flüssigkeit desorbiert während des Verfahrens als Wasserdampf/gas von der Faseroberfläche. Im Reaktor entsteht unter Einkopplung der elektromagnetischen Strahlung eine Glimmentladung. Es kommt zur Ausbildung von energiereichen Elektronen, Ionen sowie hochangeregten neutralen Molekülen bzw. Radikalen, die auf die Oberfläche der Faser einwirken, wobei der von der Faser desorbierte Wasserdampf bewirkt, daß in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Faseroberfläche besonders reaktive Teilchen gebildet werden, die auf die Oberfläche einwirken.

Es wird bevorzugt eine Behandlungszeit von 1 bis 600 s verwendet.

Zusätzlich kann ein weiteres Reaktionsgas wie beschrieben durch den Reaktor geföhrt werden, so daß in diesem Fall eine Gasmischung aus zugesetztem und von der Faser desorbiertem Gas/Dampf resultiert.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß der nach diesem Verfahren erzeugte Antifilzeffekt auf dem Wollmaterial deutlich größer ist als bei Material, das vor der Plasmabehandlung vorgetrocknet wird. Zudem ist das Verfahren energiesparend, da auf eine Vortrocknung des Materials, wie es im Stand der Technik gefordert wird, vor der Plasmabehandlung verzichtet werden kann. Zusätzlich zur Verminderung des Filzeffekts wird durch die Plasmabehandlung gemäß der Erfindung eine weitere Verbesserung der Förbung in Bezug auf Egalität, Baderschöpfung und eingesetzter Farbstoffmenge erhalten, die höher ist als bei vorgetrocknetem Material. Das Verfahren bietet somit neben ökologischen auch ökonomische Vorteile.

Allgemein lassen sich mit dem beschriebenen Verfahren alle natürlichen Proteinfasern (Wollfasern), die aufgrund ihrer Oberflächenstruktur zum Verfilzen neigen, filzfrei ausrüsten.

Im allgemeinen bereiten beim Betrieb von technischen Vakuumsystemen Feuchtigkeit bzw. Stoffe die Feuchtigkeit bzw. Wasserdampf desorbieren große Probleme, da Wasser einer Druckverminderung entgegenwirkt und zu Korrosion und Verschleiß der Pumpsysteme beitrögt. Um diesem Problem beim Substrat Wolle entgegenzuwirken ist eine Vortrocknung des zu behandelnden Woll-Materials im Stand der Technik die Regel. Überraschenderweise ist aber der Feuchtegehalt der Faser im erfindungsgemößen Verfahren mit entscheidend für die Höhe des mit Hilfe der Plasmabehandlung erzielbaren Antifilzeffektes, so daß auf eine Vortrocknung der Wolle vor einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bewußt verzichtet wird und die filzfreie ausrüstende Wolle mit einem definierten Feuchtegehalt einer Plasmabehandlung unterzogen wird.

Die hier beschriebene Erfindung eignet sich insbesondere für die Antifilzausrüstung von Wollfasern beliebi-

ger Feinheit. Die Eigenschaften des Wollmaterials in Bezug auf Verfilzungsneigung und/oder Abförbbarkeit können nach der Plasmabehandlung gegebenenfalls noch verstärkt werden durch Behandlung des Wollmaterials mit Harzen und anderen Filzfreieiausrüstungsmitteln bzw. Förbhilfsmitteln.

Beispiele

Beispiel 1

Woll-Kammzug mit einer 21 µm Feinheit wird einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung unterzogen. Die Behandlung bezweckt eine Verminderung des Wollkammzugs zum Verfilzen. Die Behandlung erfolgt nach zwei Varianten:

- Nach dem erfindungsgemößen Verfahren mit Wollkammzug, der vor der Behandlung im Normklima (20°C, 65% rH) gelagert wurde (Feuchtegehalt 15 Gew.-%);
- mit einem Wollkammzug der vor der Behandlung 2 Std. bei 50°C im Umlufttrockenschank getrocknet wurde (Feuchtegehalt 3 Gew.-%).

Die Plasmabehandlung wird mit den folgenden, bei beiden Varianten gleichen Bedingungen durchgeföhrt:

Frequenz: 245 GHz

Leistung: 300 W

Die flächenbezogene Leistungsdichte betrug an der Auskopplungseinheit 0,78 W/cm².

Die volumenbezogene Leistungsdichte betrug 0,022 W/cm³.

Druck: 0.1 mbar

Gas: Sauerstoff

Durchflußrate: 19.8 ml/min

Abstand zur Auskopplung: 14.2 cm

Behandlungsdauer: 300 s.

Die Bestimmung des Filzverhaltens wurde mit Hilfe der IWTO-Norm IWTO-20-69 durchgeföhrt. Nach dem erfindungsgemöß durchgeföhrten Verfahren (Material mit Feuchtegehalt 15 Gew.-%) wird die Filzneigung in Bezug auf das gleiche Material ohne Plasmabehandlung um 63% verringert. Bei dem nach der zweiten Variante behandelten Material wird nur eine um 49% verringerte Filzneigung gegenüber einem Material ohne Plasmabehandlung ermittelt.

Beispiel 2

Woll-Kammzug mit einer 21 µm Feinheit wird einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung unterzogen. Die Behandlung bezweckt eine Verminderung des Wollkammzugs zum Verfilzen. Die Plasmabehandlung erfolgt nach unterschiedlichen Verweilzeiten der Wolle im Vakuum vor der eigentlichen Plasmabehandlung. Hierdurch verringert sich der Feuchtegehalt des Wollmaterials vor der eigentlichen Plasmabehandlung. Die Bedingungen der Plasmabehandlung sind wie folgt:

- Variante 1: Niedertemperatur-Plasmabehandlung von Kammzug: Zünden des Plasmas bei einem Wassergehalt von 7 Gew.-%

Frequenz: 245 GHz

Leistung: 300 W

Die flächenbezogene Leistungsdichte betrug an

der Auskopplungseinheit $0,87 \text{ W/cm}^2$)

Die volumenbezogene Leistungsdichte betrug $0,022 \text{ W/cm}^3$.

Druck: $0,1 \text{ mbar}$

kein zusätzliches Gas

Abstand zur Auskopplung: $14,2 \text{ cm}$

Behandlungsdauer: 300 s

— Variante 2: Niedertemperatur-Plasmabehandlung von Kammzug: Zünden des Plasmas bei einem Wassergehalt von 6 Gew.-%

Frequenz: $2,45 \text{ GHz}$

Leistung: 300 W (Flächenbezogene Leistungsdichte an der Auskopplungseinheit: $0,87 \text{ W/cm}^2$)

Die volumenbezogene Leistungsdichte betrug $0,022 \text{ W/cm}^3$.

Druck: $0,1 \text{ mbar}$

Gas: Sauerstoff

Durchflußrate: $19,8 \text{ ml/min}$

Abstand zur Auskopplung: $14,2 \text{ cm}$

Behandlungsdauer: 300 s

— Variante 3: Niedertemperatur-Plasmabehandlung von Kammzug: Zünden des Plasmas bei einem Wassergehalt von 1 Gew.-%

Frequenz: $2,45 \text{ GHz}$

Leistung: 300 W (Flächenbezogene Leistungsdichte an der Auskopplungseinheit: $0,87 \text{ W/cm}^2$)

Die volumenbezogene Leistungsdichte betrug $0,022 \text{ W/cm}^3$.

Druck: $0,1 \text{ mbar}$

Gas: Sauerstoff

Durchflußrate: $19,8 \text{ ml/min}$

Abstand zur Auskopplung: $14,2 \text{ cm}$

Behandlungsdauer: 300 s .

Die Bestimmung des Filzverhaltens wird wie unter Beispiel 1 durchgeführt.

Nach der Variante 1 wird die Filzneigung im Bezug auf das unbehandelte Material um 69% verringert. Nach der Variante 2 ist die Filzneigung um 65% und nach der Variante 3 lediglich um 56% verringert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Antifilz-Ausrüstung von Wollmaterial aus, insbesondere tierischen Haaren mittels einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung, bei einem Druck von 10^{-2} bis 10 mbar über einen Zeitraum von 1 bis 600 sek , einer Hochfrequenzentladung einer Frequenz von 1 kHz bis 3 GHz und einer Leistungsdichte der Entladung von $0,001$ bis 3 W/cm^3 ggf. unter Zusatz von nicht polymerisierenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß feuchtes Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 4 bis 40 Gew.-% , vor der Weiterverarbeitung zu textilen Geweben oder Bahnen der Plasmabehandlung ausgesetzt wird.

2. Verfahren gemäß dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wollmaterial Rohwolle nach der Rohwollwäsche, Kammzug oder Wollgarn, bevorzugt Rohwolle oder Kammzug verwendet wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Wollmaterial mit einem Wassergehalt von 5 bis 30 Gew.-% , bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-% , eingesetzt wird.